

Ta 和 Mo 点位偏好对 Co-Al-W 合金 γ' 相的影响

徐仰涛^{1,2,3}, 王桐超^{1,2}, 吕鑫^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 白银新材料研究院, 甘肃 白银 730900)

(3. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 为了研究 Ta 元素和 Mo 元素对 Co-Al-W 基高温合金 γ' 相强度和形貌的影响, 构建 γ' -L1₂ 超胞结构, 对其 6 个非等效点位进行掺杂计算, 分析能量结构和力学性能; 并制备 Co-8.8Al-9.8W-2X(X=Ta, Mo)合金, 对合金进行 5% 和 10% 的压缩变形, 使用透射电镜 (TEM) 对合金 γ' 相形貌和位错形态进行分析。结果表明: Ta 原子掺杂时优先占据 Al₂ 位置, 会使得 γ' -L1₂ 掺杂结构的强度以及组织稳定性升高; Mo 原子掺杂时优先占据 W₆ 位置, 掺杂效果则正好与 Ta 原子相反。由于在合金化时 Ta 原子优先占据在 Al₂ 位置, 导致了 γ' 相强度升高, 2Ta 合金在进行压缩变形时 γ' 相形貌可以保持为立方状, 位错对 γ' 相的切割破坏较为有限; 而 2Mo 合金由于 Mo 原子优先占据 W₆ 位置导致 γ' 相强度降低, 进行压缩变形时 γ' 相形貌由立方状转变为筏排状, 位错对 γ' 相的破坏较为严重。

关键词: Co-Al-W 合金; γ' 相形貌; 能量结构; 位错; 力学性能

中图分类号: TG146.1+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-3939-08

自 Sato 等人^[1]发现拥有更加优异性能的 Co-Al-W 基高温合金以来, 越来越多的学者从合金化的角度研究合金微观组织对其性能的影响。与依靠 γ' -Ni₃Al 相强化的 Ni 基高温合金相似, Co-Al-W 基高温合金主要依靠 L1₂ 结构的 γ' -Co₃(Al,W)相进行强化^[2-3]。在进行微合金化时, 不同合金元素会取代 γ' -L1₂ 结构中的不同位置引起晶格常数和晶格角度的变化, 从而产生不同的晶格错配度和晶格弹性应力场, 导致 γ' 相的形貌和强度发生变化, 并最终影响合金的性能^[4-5]。

合金中 γ' 强化相对位错的运动具有阻碍作用^[6], Shi 等人^[7]研究发现, 当温度低于 900 °C 时, 位错在变形应力的作用下主要的运动方式为剪切过 γ' 相, 而在 1000 °C 时位错的运动方式为绕过 γ' 相, 这说明 γ' 相不同的强度决定了位错运动的不同方式。在位错剪切 γ' 相的过程中, 产生的反相畴界 (APB) 和超晶格堆垛层错 (SSFs)、内禀堆垛层错 (SISF) 和外禀堆垛层错 (SESF) 或复杂堆垛层错 (CSFs) 等缺陷会破坏 γ' 相, 进而影响合金的变形行为和使用性能, 不同强度的 γ' 相会导致这些缺陷的破坏程度不同^[8]。近些年来, 第一性原理计算已经成为研究材料性能的重要方法, 与 Ni 基高温合金相比, Co 基高温合金的延展性较差, 不利于加工变形。在对

L1₂- γ' -Co₃(M, W)(M=Al, Ge, Ga)相的结构研究表明, 合金化后 γ' 相的沉淀作用可以有效改善 Co 基高温合金的性能^[9-10]。因此, 研究合金化对 γ' 相的影响机制具有十分重要的意义。

由于之前对 Co-Al-W 基高温合金的研究主要集中在合金化对 γ' 相微观组织形貌的影响, 掺杂原子对 γ' -L1₂ 相结构的具体影响还不清楚, 不利于对合金的成分设计。

本实验通过构建 γ' -Co₃(Al,W)强化相的 L1₂ 结构超胞模型, 使用 Ta 原子和 Mo 原子对超胞模型的 6 个非等效点位进行掺杂, 分析掺杂在不同点位的能量结构和力学性能, 并用 TEM 表征对比合金化后 γ' 相的形貌变化和强度差异, 研究合金化后元素的优先占据点位和性能之间的联系, 验证理论计算和实验结果的一致性, 为后续 Co-Al-W 基高温合金成分设计提供理论基础。

1 实验

1.1 模型构建

L1₂-Co₃(Al,W)的晶体结构为 A₃B 型, 属于面心立方结构, 其空间群属于编号为第 221 号的 Pm-3m 类型。其中 A 原子占据立方结构 6 个面心位置, B 原子占据立方结构 8 个顶角位置^[11]。根据已有的研究结果和数据, 单

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金 (52261011)

作者简介: 徐仰涛, 男, 1978 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973939, E-mail: xuyt@lut.edu.cn

胞晶体结构的晶格常数为 0.3599 nm^[1]，以此数据构建单胞结构模型。

将单胞结构模型拓展为含有 32 个原子的 2×2×2 超胞结构模型（图 1），其化学式被预设为 Co₂₄(Al₄W₄)，这与在实验中测定的 γ'相相似^[11,12]，该超胞模型具有 6 个非等效占据点位，用 Ta 原子和 Mo 原子分别替换这 6 个非等效点位进行分析计算。

1.2 计算参数

电子交换关联能函数为 GGA-PW91，原子势函数采用 OTFG-ultrasoft 赝势，动能截断点选取 400.0 eV，K-point 选取 4×4×4 网格。自洽场（SCF）计算采用 Pulay 密度混合法，自洽收敛条件设置为：最大总能量为 5.0×10⁻⁶ eV/atom、最大原子作用力为 0.1 eV/nm、最大应力为 0.02 GPa、最大原子位移为 0.005 nm、最大自洽场能量公差为 5.0×10⁻⁷ eV/atom、最大自洽场循环次数为 2000 次、最大迭代次数为 2000 次。计算弹性常量时的条件：最大能量为 1.0×10⁻⁶ eV/atom，最大原子作用力为 0.02 eV/nm，最大原子位移为 1.0×10⁻³ nm，最大应变幅为 0.003。在整个计算过程中均考虑了磁性的影响并选择自旋极化，在计算开始前采用 BFGS 方法对超胞模型进行几何优化以得到局部最稳定状态。

1.3 能量结构

结合能（*E*）可以表示相组织结构的稳定程度，结合能越低表明相组织稳定程度越高；形成能（*H*）可以表示形成相组织结构的难易程度，形成能越低表明相组织结构更容易形成，而且当形成能为负值时表明相组织结构可以在体系中稳定形成^[13-14]。

$$H = \frac{E_{\text{tot}} - \sum n_i E_{\text{Solid}(i)}}{32} \quad (1)$$

$$E = \frac{E_{\text{tot}} - \sum n_i E_{\text{Atom}(i)}}{32} \quad (2)$$

其中，*E*_{tot} 为超胞结构的体系总能量，*E*_{Solid(*i*)} 为相应固态元素平均每个原子的能量，*E*_{Atom(*i*)} 为相应固态元素自由原子的能量，*n_i* 为相应的 *i* 类元素原子的总数。在单原子能量计算中 Al 的结构为面心立方结构（fcc），Co 的结

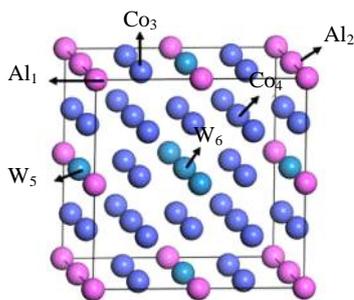


图 1 Co₂₄(Al₄W₄)超胞结构

Fig.1 Co₂₄(Al₄W₄) supercell structure

构为密排六方结构（hcp），W、Ta、Mo 的结构为体心立方结构（bcc）。

1.4 力学性能

弹性常数可以反映出材料在外加应力作用下的变形抗力，并且可以反映出材料自身的一些力学性质。结构的各弹性模量值可以通过 Voigt-Reuss-Hill 近似求得。

体积模量 *B*、剪切模量 *G* 的 Hill 近似为 Voigt 近似和 Reuss 近似的算术平均值^[15-19]：

$$B = B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3)$$

$$G = G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4)$$

杨氏模量 *E*，泊松比 *ν* 可以由体积模量 *B* 和剪切模量 *G* 计算^[20-21]：

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (6)$$

硬度 *H_v* 可以由剪切模量 *G* 和普氏模量 *k* 计算^[22]：

$$K = \frac{G}{B} \quad (7)$$

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (8)$$

1.5 表征实验

试验合金为 Co-8.8Al-9.8W-2X(X=Ta, Mo)。所用原料为钴粉（纯度 99.9%，粒度 50 μm），铝粉（纯度 99.9%，粒度 50 μm），钨粉（纯度 99.9%，粒度 50 μm），钼粉（纯度 99.9%，粒度 50 μm），钨粉（纯度 99.9%，粒度 50 μm），钼粉（纯度 99.9%，粒度 50 μm）。先用 METTLER AE240 型电子天平按合金名义组分配比称量，再使用 QM-1SP4 型行星球磨机进行混合均匀，球料比 1.3:1，转速 400 r/min，球磨 4 h。在 YLJ-10RM-S16 试验压块机将混合均匀的粉末压成 Φ20 mm 的块体后置于 VHF1 真空非自耗电弧炉（氩气保护）中制备合金。制备好的棒状合金（Φ10 mm）密封于氩气保护的石英管中，进行 1300 °C×4 h（水冷）的固溶处理后，再进行 900 °C×50 h（空冷）的时效处理。

使用 WDW-100D 微机控制电子万能材料试验机进行压缩试验，压缩试样为 Φ4 mm×8 mm 的非标圆柱试样，压缩速率为 0.001 s⁻¹。使用 FEI Talos F200 场发射透射电子显微镜（TEM）对合金 γ'相进行明场和双束衍射观察。

2 实验结果

2.1 形成能与结合能

图 2 为非等效点位掺杂时的形成能对比。由图可知，Ta 原子或 Mo 原子掺杂后的形成能均为负值，这表明掺杂结构均可以稳定形成。当进行 Ta 原子掺杂时，掺杂

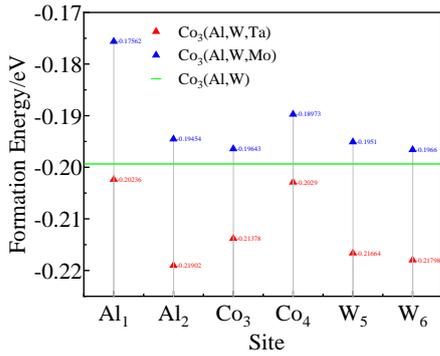


图 2 非等效点位掺杂时的形成能对比

Fig.2 Comparison of formation energy when doping at non-equivalent point

结构在 6 个非等效点位的形成能均小于纯净结构, 这表明含有 Ta 原子的掺杂结构比纯净结构更易生成, 其中在 Al₂、W₆、W₅ 处形成能较低; 而 Mo 原子掺杂结构在 6 个非等效点位的形成能均大于纯净结构, 掺杂结构比纯净结构更难析出, 其中在 W₆、Co₃、W₅ 处形成能较低。

图 3 为非等效点位掺杂时的结合能对比。由图可知, 当 Ta 原子在 Al₂、W₆、W₅ 处掺杂时, 在 Al₂ 位置处结合能最低且低于纯净结构, 这表明 Al₂ 位置掺杂结构组织稳定性最好且高于纯净结构, 而在 W₆、W₅ 位置掺杂时结合能高于纯净结构, 组织稳定性较于纯净结构较差; 当 Mo 原子在 W₆、Co₃、W₅ 处掺杂时, 在 Co₃ 位置处结合能第二低且低于纯净结构, 这表明 Al₂ 位置掺杂结构组织稳定性第二高且高于纯净结构, 而在 W₆、W₅ 位置掺杂时结合能高于纯净结构, 组织稳定性较纯净结构差。

Ta 原子掺杂结构的形成能和结合能整体低于 Mo 原子掺杂结构, 这表明对合金进行一元合金化时, Ta 原子掺杂结构相较于 Mo 原子掺杂结构更易生成且组织稳定更高。当 Ta 原子掺杂在 Al₂ 位置时最易生成掺杂结构且

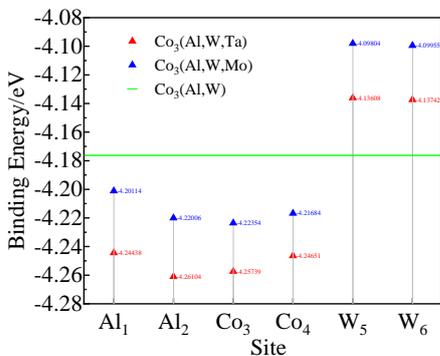


图 3 非等效点位掺杂时的结合能对比

Fig.3 Comparison of binding energy when doping at non-equivalent point

组织稳定性最高。Mo 原子在 W₆ 位置时最易生成掺杂结构, 但组织稳定性较差且低于纯净结构。

2.2 力学性能

由于 Ta 原子掺杂的优先占据点位顺序为 Al₂、W₆、W₅; Mo 原子掺杂的优先占据点位顺序为 W₆、Co₃、W₅, 因此分别选取这 3 个位置分析其力学性能。

计算结果表明纯净结构和优先占据点位掺杂结构均满足判别条件^[23-25], 其可以稳定存在。

弹性模量为材料受到外力时产生的变形与其所受外力的比值, 材料的力学性能可以通过分析弹性模量进行^[26]。弹性模量主要包括体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 。图 4 为偏好点位掺杂时的弹性模量对比。由图可知, 当 Ta 原子掺杂进入结构后, 在 Al₂ 位置的体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 大于纯净结构, 在其余位置的值均小于纯净结构, 这表明当 Ta 原子掺杂占据 Al₂ 位置后, 掺杂结构的体积形变能力、抗剪切形变能力和刚度均得到提升, 掺杂占据其余位置时出现下降; 当 Mo 原子掺杂进入结构中后, 在 W₅ 位置的体积模量 B 大于纯净结构, 在 W₆ 位置的剪切模量 G 和杨氏模量 E 大于纯净体系, 这表明当 Mo 原子掺杂占据 W₆ (W₅) 位置后, 强化相的抗剪切形变能力和刚度 (抗体积形变能力) 均得到提升, 掺杂占据其余位置时出现下降。

硬度 H_V 一般用来表示材料抵抗局部变形的能力^[27]。图 5 为偏好点位掺杂时的硬度对比。由图可知, 当 Ta 原子掺杂进入结构后, 在 Al₂ 位置的硬度大于纯净结构; Mo 原子在 W₆ 位置的掺杂结构硬度低于 Ta 原子在 Al₂ 位置的掺杂结构, 但略高于纯净结构。由于硬度和刚度属于同一性质的力学性能, 因此硬度的变化曲线与杨氏模量 E 的变化曲线趋势一致。

泊松比 ν 是当材料受到拉应力和压应力时, 横向应变和纵向应变的比值, 泊松比在 $-1 \sim 0.5$ 之间, 该值越大表示材料的韧塑性越好^[28]。图 6 为偏好点位掺杂时的泊松比对比。由图可知, 当 Ta 原子掺杂进入结构中后,

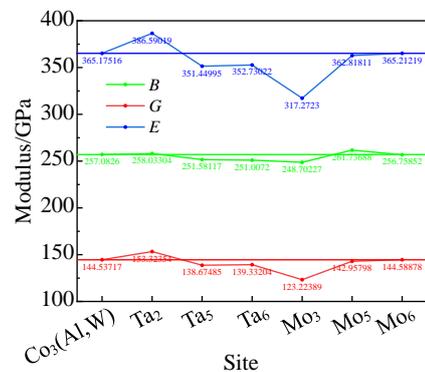


图 4 偏好点位掺杂时的弹性模量对比

Fig.4 Comparison of elasticity modulus when doping at preferred point

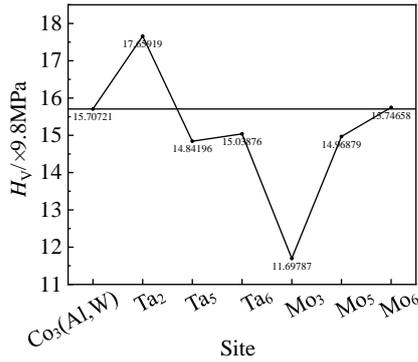


图 5 偏好点位掺杂时的硬度对比

Fig.5 Comparison of hardness when doping at preferred point

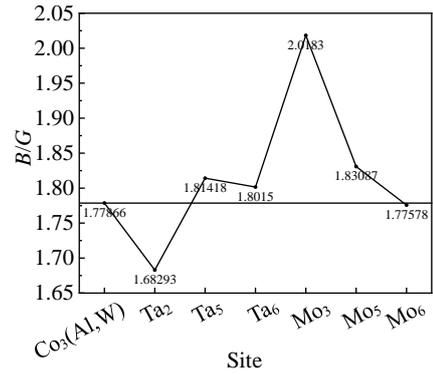


图 7 偏好点位掺杂时的 B/G 值对比

Fig.7 Comparison of B/G when doping at preferred point

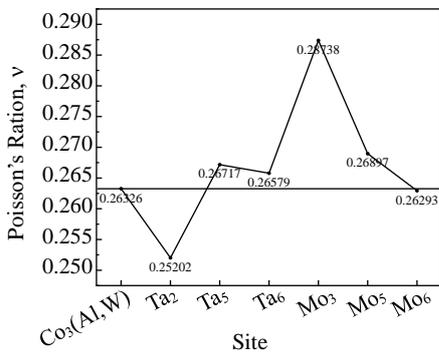


图 6 偏好点位掺杂时的泊松比对比

Fig.6 Comparison of Poisson's ratio when doping at preferred point

在 W₅、W₆ 位置的泊松比大于纯净结构；当 Mo 原子掺杂进入结构中后，在 Co₃、W₅ 位置的泊松比大于纯净结构，这表明掺杂占据这些位置的韧性相的得到了改善。

B/G 值可以表示材料的延性和脆性，当 B/G 值大于 1.75 时，说明材料具有高的延性；当 B/G 值小于 1.75 时，说明材料脆性越高^[29]。研究表明，延性与材料的断裂机制和脆化机制密切相关，在未掺杂的纯净结构中，B/G 的值大于 1.75，说明结构具有较好的延性^[30]。图 7 为偏

好点位掺杂时的 B/G 值对比。由图可知，当 Ta 原子掺杂进入结构中在 Al₂ 位置的 B/G 值小于 1.75，表明位于这些位置的掺杂使得结构脆性升高，在 W₅、W₆ 位置的 B/G 值大于 1.75 且均大于纯净结构的 B/G 值，这表明位于这些位置的掺杂使得结构的延性升高且高于纯净结构；当 Mo 原子掺杂进入结构后在 Co₃、W₅ 位置的 B/G 的值大于纯净结构，在 W₆ 位置的 B/G 值小于纯净结构但大于 1.75，这表明 Mo 原子掺杂时优先占据的大部分位置都使掺杂结构具有相应的延性，易于变形，在 W₆ 位置延性小于纯净结构，Co₃、W₅ 位置的延性大于纯净结构。由于泊松比 ν 和 B/G 属于同一性质的力学性能，因此两者的变化曲线趋势一致。

2.3 γ'相的形貌以及位错组态变化

图 8 为未变形合金的 TEM 明场像。由图可知，当 Co-Al-W 合金、2Ta 合金和 2Mo 合金未变形时：合金中的 γ'相保持为立方状，且较为均匀的分布在 γ 基体相中，γ 基体通道较窄。2Ta 合金中 γ'相保持为立方状，同时 γ 基体通道变窄。2Mo 合金中 γ'相保持为带有弧度的近立方状，出现球化趋势，并且 γ 基体通道变宽。合金除了在变形过程会产生层错外，在热处理过程中也会产生层

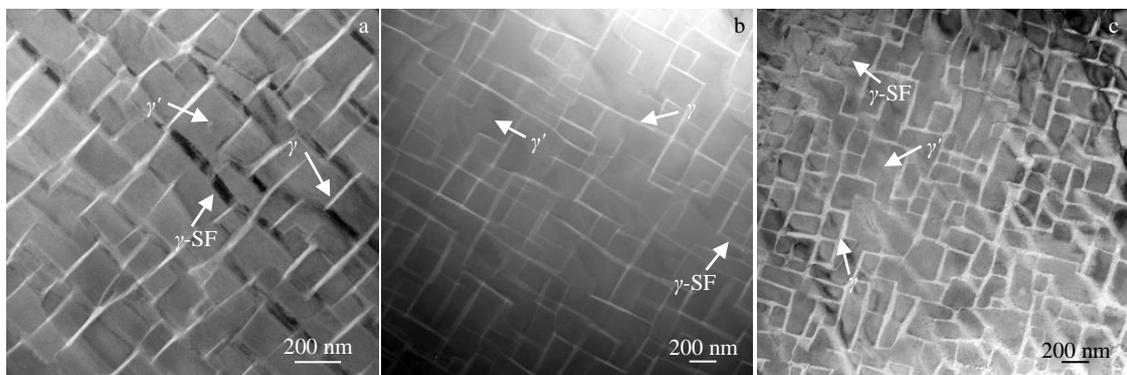


图 8 未变形合金的 TEM 明场像

Fig.8 TEM-BF images of undeformed alloys of Co-Al-W (a), 2Ta (b), and 2Mo (c)

错^[31], 3 种合金均在部分 γ 基体通道中发现了条纹状衬度的层错 (SF), 由于 γ 基体相属于无序相, 推测层错类型为内禀层错 (ISF)^[32]。

图 9 为 5% 应变后合金的 TEM 明场像。由图可知, 当 Co-Al-W 合金、2Ta 合金和 2Mo 合金经过 5% 的压缩变形后: 合金中的 γ' 相形貌较于未变形时的立方度减小, 改变为近立方状, 部分位错切割并贯穿 γ/γ' 两相; 2Ta 合金中 γ' 相立方度并未产生明显变化, 立方状保持程度较高; 2Mo 合金中 γ' 相立方度在应力作用下彻底消失, γ' 相产生筏化行为转变为近圆筏状, 且产生了联结合并的行为, γ/γ' 两相通道明显增宽。3 种合金的 γ/γ' 两相通道中均可观察到少量位错网络形成, 其中 2Mo 合金位错网络密度最高; 由于 γ/γ' 两相通道中位错网络形成密度较低, 对位错扩展运动的阻碍作用有限, 因此 3 种合金的 γ' 相均因位错运动而被剪切破坏, 其中 Co-Al-W 合金和 2Mo 合金中出现了位错连续剪切 γ/γ' 两相的情况, 2Ta 合金中除了直接剪切 γ' 相的位错, 还有部分位错选择绕过 γ' 相的方式进行运动。

图 10 为 10% 应变后合金的 TEM 明场像。由图可知, 当 Co-Al-W 合金、2Ta 合金和 2Mo 合金经过 10% 变形后: Co-Al-W 合金的 γ' 相形貌与 5% 变形时没有发生明显变化, 在应力作用下保持为近立方状, 但 γ' 相之间出现了少量联结合并以及筏化现象。2Ta 合金中 γ' 相形貌与 5% 变形时相比没有发生明显变化, 在应力作用下依旧保

持为立方状, 但其立方度有所减弱且出现联结合并趋势。2Mo 合金的 γ' 相形貌在应力作用下由近圆筏状转变为筏排状, 表现出更强强化趋向。与 5% 变形相比 3 种合金 γ/γ' 两相通道中位错网络密度增加, 几乎充满了整个通道, 由于位错网络对位错扩展运动的阻碍作用加强, 几乎没有出现位错连续剪切 γ/γ' 两相的情况, 部分位错以剪切方式进入 γ' 相或以位错环方式进入 γ' 相^[6,32]。位错在 Co-Al-W 合金和 2Mo 合金的部分 γ' 相界面上形成了大量塞积, 对 γ' 相形成破坏; 2Ta 合金中 γ' 相几乎没有被位错塞积破坏, γ' 相完整程度较高。

3 讨论

当合金未进行压缩变形时, 2Ta 合金的 γ/γ' 两相通道最窄, Co-Al-W 合金次之, 2Mo 合金最宽。这是由于当 Ta 原子掺杂时, 在 6 个非等效点位的形成能均低于纯净结构; 而 Mo 原子掺杂时在 6 个非等效点位的形成能均高于纯净结构。这就导致 2Ta 合金的 γ' 强化相较 Co-Al-W 合金、2Mo 合金更易生成析出; 2Mo 合金 γ' 相相较于 Co-Al-W 合金更难析出, γ' 相体积分数较低^[33]。2Ta 合金和 Co-Al-W 合金中 γ' 相形貌保持为立方状, 而 2Mo 合金的 γ' 相则呈现出近立方状的形貌。这是因为晶格错配度是 γ' 相长大和粗化的主要驱动力, 是控制 γ' 相形貌的主要因素^[34]。Ta 原子优先占据结构中的 Al_2 位置, 大半径的 Ta 原子取代了 Al 原子导致晶格错配度增加, 促进立

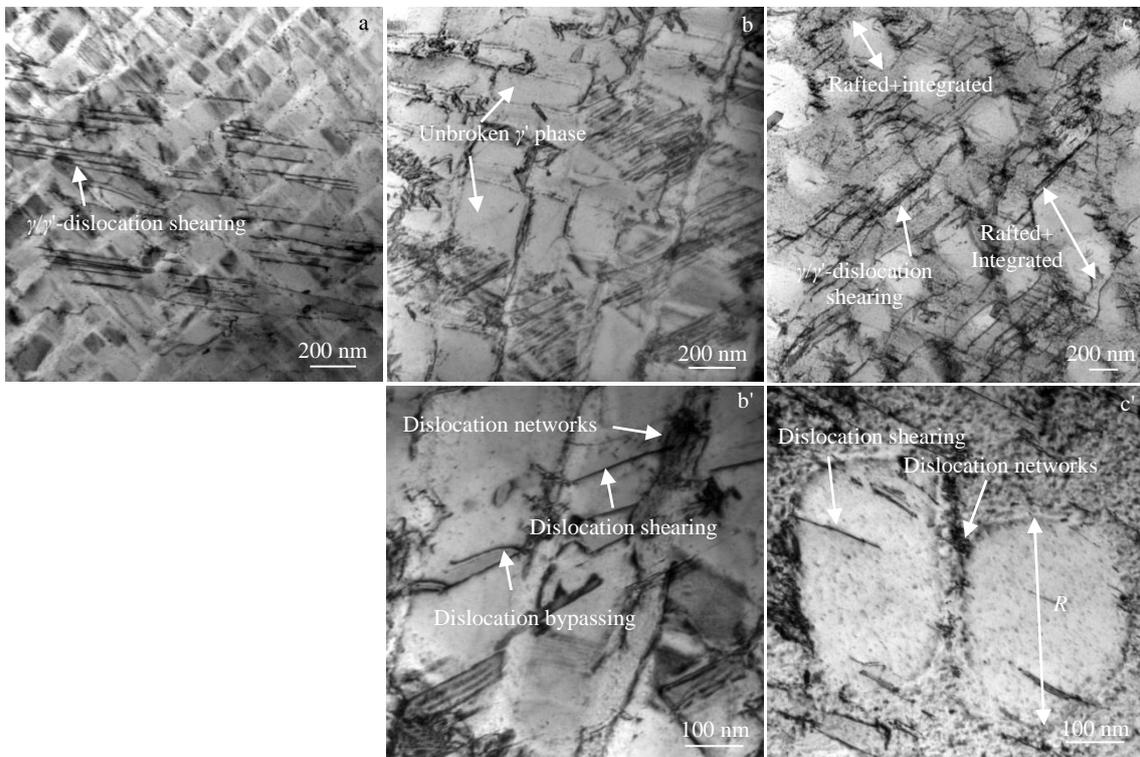


图 9 5% 应变后合金的 TEM 明场像

Fig.9 TEM-BF images of the alloys after 5% strain: (a) Co-Al-W, (b, b') 2Ta, and (c, c') 2Mo

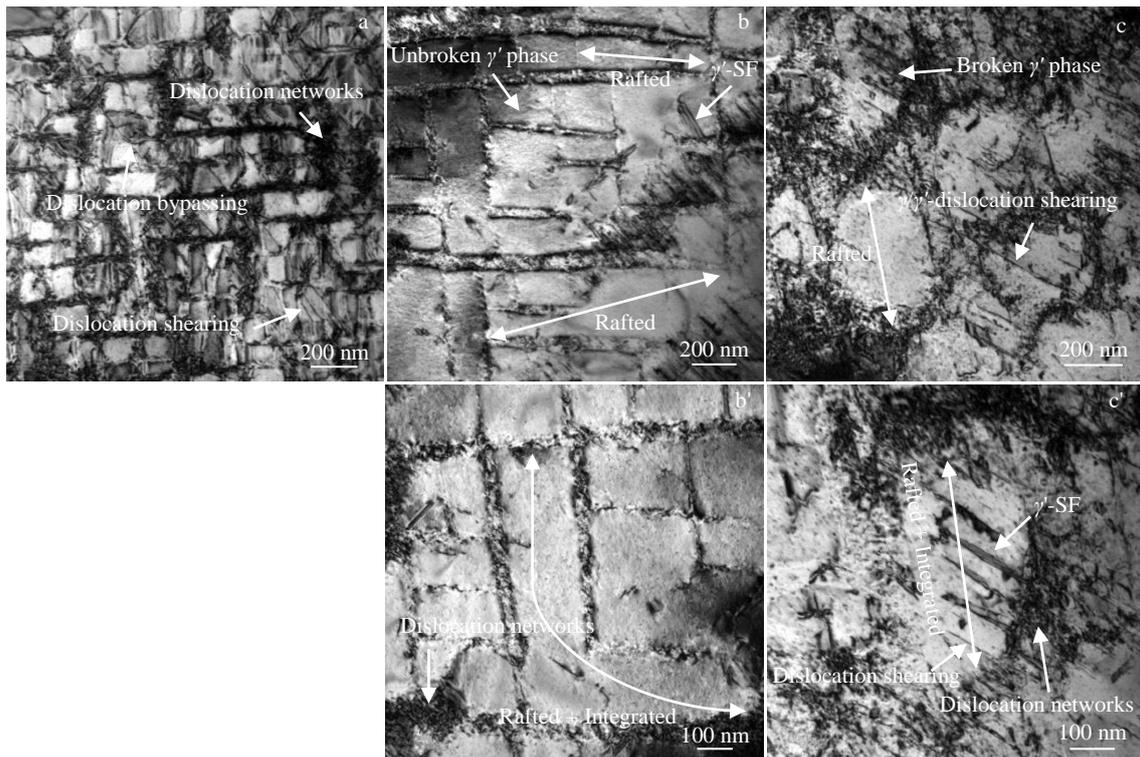


图 10 10%应变后合金的 TEM 明场像

Fig.10 TEM-BF images of the alloy after 10% strain: (a) Co-Al-W, (b, b') 2Ta, and (c, c') 2Mo

方状的 γ' 相析出^[35]；Mo 原子优先占据 W_6 位置取代 W 原子，由于 W 原子的减少是晶格错配度减小的主要原因，因此 Mo 元素的添加会使 γ' 相出现球化趋势导致立方度减小^[36-37]。当 Ta 原子掺杂进入结构中后，在最易生成掺杂结构的 Al_2 位置结合能最低且低于纯净结构，在 W_6 、 W_5 位置结合能最高且高于纯净结构，综合来看 Ta 元素的添加使得 γ' 相结合能变化不大；当 Mo 原子掺杂进入结构中后，在 W_6 位置最易生成掺杂结构，结合能较高且高于纯净结构， W_5 位置的结合能与 W_6 位置相似，虽然 Co_3 位置的结合能最低且较易生成，但在 W_6 和 W_5 位置形成掺杂结构的共同作用下，Mo 元素添加会使 γ' 相结构结合能偏低。这就导致了 2Ta 合金的 γ' 强化相组织稳定性与 Co-Al-W 合金相似，强化相在热处理时的组织稳定性较高， γ' 相不易分解，两者呈现出较为相似的形貌特征。2Mo 合金中 γ' 强化相组织稳定性较差，在热处理时强化相的组织稳定性较低， γ' 相容易分解，出现球化趋势^[38]。综上，晶格错配度和结合能的共同作用可能是合金化时 γ' 相形貌出现差异。

在进行 5% 和 10% 压缩变形时，2Ta 合金中 γ' 相在应力作用下依旧保持了完整的立方状；而 2Mo 合金中 γ' 相在应力作用下产生了筏化现象， γ' 相形貌向筏排状转变。当 Ta 原子掺杂进入结构中时，在 Al_2 位置拥有最低的形成能，这说明在 Ta 原子掺杂占据在 Al_2 位置时 γ'

相是最易生成，同时其掺杂结构拥有最高的体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E ，且均大于纯净结构，因此占据 Al_2 位置形成的掺杂结构具有最优异的强度。在 W_6 、 W_5 位置较易形成掺杂结构且 2 个位置体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 值相似，均略低于纯净结构，因此在 W_6 、 W_5 位置掺杂结构强度出现小幅下降，但由于 Al_2 位置为掺杂结构主要生成位置， W_6 、 W_5 位置对 Ta 原子掺杂影响程度有限，因此在进行 Ta 元素合金化时， γ' 相强度在整体依旧会表现出上升趋势，位错进入 γ' 相困难^[39-41]；由于掺杂结构泊松比 ν 和 B/G 值在 Al_2 位置最低、在 W_6 、 W_5 位置略高于纯净结构，从整体看 Ta 原子掺杂使掺杂结构可变形能力降低；因此在应力作用下 2Ta 合金强度较高， γ' 相较难变形，基本保持立方状形貌。当 Mo 原子掺杂进入结构中时，在 W_6 位置拥有最低的形成能，最易生成掺杂结构，掺杂结构体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 值与纯净结构相似，这表明 W_6 位置形成掺杂结构强度与纯净结构相似；在 Co_3 、 W_5 位置较易生成 γ' 相， Co_3 位置掺杂结构体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 最小， Co_3 位置掺杂结构强度最低， W_5 位置掺杂结构体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 值与纯净结构相似， W_5 位置形成掺杂结构强度与纯净结构相似，因此在进行 Mo 元素合金化时， γ' 相强度在整体表现出下降趋势，大量位错进入并破坏 γ' 相，在 γ' 相

中形成位错塞积^[42-43]; 由于泊松比 ν 和 B/G 值在 W_6 位置相似且略低于纯净结构、在 Co_3 、 W_5 位置高于纯净结构, 从整体看 Mo 原子掺杂使掺杂结构可变形能力增大, 因此在应力作用下 2Mo 合金的 γ' 相较易变形, 由近立方状变形为筏排状, 出现了筏化现象。第一性原理研究表明, γ' 强化相中起主要强化作用的是 Co-W 键, Co-Ta 键拥有比 Co-Al 键更高的强度^[44], 当 Ta 原子掺杂进入结构时优先占据 Al_2 位置, 大量强度更高 Co-Ta 键取代 Co-Al 键使得 Ta 原子掺杂结构强度升高; 而当 Mo 原子掺杂进入结构中后, 优先占据 W_6 位置, 大量 Co-Mo 键取代 Co-W 键使得 Mo 原子掺杂结构强度降低, 这或许是掺杂结构力学性能出现差异的原因。

在合金 5% 的压缩变形后, 由于变形量较小, γ/γ' 两相通道中所形成的位错网络密度较低, 无法对位错运动起到阻碍作用, 出现位错连续切割 γ/γ' 两相。在 10% 压缩变形后, γ/γ' 两相通道中形成了致密位错网络, 由于位错网络形成对通道中位错运动有着明显阻碍作用, 位错对合金 γ/γ' 两相连续剪切行为几乎消失, 但由于 Ta 原子在 Al_2 位置掺杂时合金硬度远高于 Mo 原子在 W_6 位置掺杂时的硬度, 因此在 2Ta 合金中 γ' 相几乎保持完整状态, 而 2Mo 合金中 γ' 相则出现了部分位错对 γ' 相剪切破坏。

经过了理论计算和实验验证, 不同合金加入会产生不同点位偏好, 从而导致不同性能, 因此本研究结果为后续 Co-Al-W 基高温合金多元合金化设计提供了方向。

4 结 论

1) Ta 原子最优先占据 γ' - $L1_2$ 超胞结构中的 Al_2 位置, 其次为 W_6 、 W_5 位置; Mo 原子最优先占据 W_6 位置, 其次为 Co_3 、 W_5 位置。

2) 由于 Ta 原子掺杂结构的形成能与 Mo 原子掺杂结构相比较低, 掺杂结构较易生成。因此 2Ta 合金中 γ/γ' 两相通道相较于 2Mo 合金更窄, γ' 相析出量更大。

3) 由于 Ta 原子掺杂结构结合能与 Mo 原子掺杂结构相比较低, 掺杂结构组织稳定性更高。因此 2Ta 合金中 γ' 相更为稳定, 形貌表现为立方状; 2Mo 合金中 γ' 相较易分解, 形貌表现为带有弧度近立方状。

4) Ta 原子掺杂结构强度比 Mo 原子掺杂结构较高, 但可变形能力较低。因此 2Ta 合金中 γ' 相在应力作用下依旧保持为立方状; 2Mo 合金中 γ' 相在应力作用下产生筏化行为, 且应变程度提高, 筏化趋向不断加强。

参考文献 References

- [1] Sato J. *Science*[J], 2006, 312(5770): 90
- [2] Titus M S, Suzuki A, Pollock T M. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 574
- [3] Suzuki A, Denolf G C, Pollock T M. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(5): 385
- [4] Wang L, Oehring M, Li Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 594
- [5] Garay-Reyes C G, Hernández-Martínez S E, Hernández-Rivera J L *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2017, 23(2): 298
- [6] Zhou H J, Li L F, Antonov S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 772: 138 791
- [7] Shi L, Yu J J, Cui C Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 620(3): 36
- [8] Lu S, Antonov S, Li L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 190: 16
- [9] Xu W W, Han J J, Wang Z W *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 32: 303
- [10] Yao Q, Zhu Y H, Wang Y. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2011, 406(8): 1542
- [11] Yao Q, Shang S L, Hu Y J *et al.* *Intermetallics*[J], 2016, 78: 1
- [12] Povstugar I, Choi P P, Neumeier S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 78: 78
- [13] Jiang C. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(14): 4799
- [14] Huang S, Zhang C H, Li R Z *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 51: 24
- [15] Liu S, Zhan Y Z, Wu J Y *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2016, 117: 1
- [16] Duan Y H, Sun Y, Peng M J *et al.* *Journal of Wuhan University of Technology-Mater, Sci Ed* [J], 2012, 27(2): 377
- [17] Ding J G, Feng L P, Liu Q J *et al.* *Appl Phys*[J], 2011, 1: 65
- [18] Fang L, Sun M J, Cao X R *et al.* *Acta Physicochimica Sinica*[J], 2018, 34(3): 296
- [19] Hill R. *Proceedings of the Physical Society, Section A*[J], 1952, 65(5): 349
- [20] Li Y F, Gao Y M, Xiao B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 502(1): 28
- [21] Yu W Y, Wang N, Xiao X B *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2009, 11(8): 1400
- [22] Chen X Q, Niu H, Li D *et al.* *Intermetallics*[J], 2011, 19(9): 1275
- [23] Mouhat F, Coudert F X. *Physical Review B*[J], 2014, 90(22): 224104
- [24] Beckstein O, Klepeis J E, Hart G L W *et al.* *Physical Review B*[J], 2001, 63(13): 134 112
- [25] Gao X P, Jiang Y H, Zhou R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 587: 819
- [26] Hu W C, Liu Y, Li D J *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2014, 94(34): 3945
- [27] Tabor D. *Review of Physics in Technology*[J], 1970, 1(3): 145
- [28] Cao Y, Zhu J C, Liu Y *et al.* *Computational Materials*

- Science*[J], 2013, 69: 40
- [29] Pugh S F XCII. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*[J], 1954, 45(367): 823
- [30] Ngai K L, Wang L M, Liu R *et al.* *The Journal of Chemical Physics*[J], 2014, 140(23): 239 902
- [31] Azzam A, Hauet A, Danoix F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 798: 832
- [32] Xu Y J, Li H, Wang Y H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 854: 157 236
- [33] Yang X G, Liang X P, Wang Y *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(6): 2004
- [34] Yan H Y, Vorontsov V A, Dye D. *Intermetallics*[J], 2014, 48: 44
- [35] Meher S, Nag S, Tiley J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(11): 4266
- [36] Antonov S, Day A, Saint Cyr H F *et al.* *Microscopy and Microanalysis*[J], 2019, 25(S2): 2546
- [37] Meher S, Yan H Y, Nag S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(10): 850
- [38] Xiong Z Y, Xu W W, Gong X G *et al.* *Materials & Design*[J], 2022, 217: 110 603
- [39] Azzam A, Hauet A, Danoix F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 798: 832
- [40] Ng D S, Chung D W, Toinin J P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 778: 139 108
- [41] Hasan H, Milkvik P, Haynes P D *et al.* *Materialia*[J], 2020, 9: 100 555
- [42] He J, Zenk C H, Zhou X *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 184: 86
- [43] Tang Y L, Huang M, Xiong J C *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 126: 336
- [44] Xu W W, Wang Y, Wang C P *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2015, 100: 5

Effect of Ta and Mo Point Preference on the γ' Phase of Co-Al-W Superalloys

Xu Yangtao^{1,2,3}, Wang Tongchao^{1,2}, Lv Xin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Baiyin Research Institute of Novel Materials, Lanzhou University of Technology, Baiyin 730900, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: To investigate the effects of alloying elements Ta and Mo on the strength and morphology of the γ' phase of Co-Al-W-based superalloys, the γ' -L1₂ supercell structure was constructed, doping calculations were performed at six nonequivalent sites, and the energy structure and mechanical properties were analyzed; and Co-8.8Al-9.8W-2X(X=Ta, Mo) alloys were prepared, and the alloys were deformed in 5% and 10% compression. The γ' phase morphology and dislocation morphology of the alloy were analyzed using transmission electron microscopy (TEM) technique. The results show that the Ta atoms preferentially occupy the Al₂ position and the Mo atoms preferentially occupy the W₆ position during alloying; and the occupation of Ta atoms in the Al₂ position increases the strength and tissue stability of the γ' -L1₂ doped structure, while the Mo atoms doping at the W₆ position has the opposite effect. The γ' phase shape can be maintained as cubic when the 2Ta alloy is compressively deformed, and the dislocation damage to the γ' phase is more limited, while the strength of the γ' phase of the 2Mo alloy is reduced due to the preferential occupation of the Mo atoms in the W₆ position, and the γ' phase shape is changed from cubic to raft when the alloy is compressively deformed, and the dislocation damage to the γ' phase is more serious.

Key words: Co-Al-W superalloy; γ' phase morphology; energy structure; dislocations; mechanical properties

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973905, E-mail: xuyt@lut.edu.cn